

AN 1987:444776 CAPLUS
 DN 107:44776
 TI Heat treatment of **copper alloy** for low stress
relaxation
 IN So, Hidehiko; Tsuji, Masahiro
 PA Nippon Mining Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 62047466	A2	19870302	JP 1985-187491	19850828 <--
PRAI	JP 1985-187491		19850828		

AB A **Cu alloy** containing 0.5-5 Ti and optionally 0.001-5% P, Sn, Ni, Si, As, Cr, Mg, Mn, Sb, Fe, Co, Al, Zr, Be, Zn, Ag, Pb, B, and/or lanthanide elements is heated at a temperature between 600° and a temperature 50° below the solidus of the alloy and cooled for formation of >10-μ grains, **cold** rolled 20-90%, aged at 150-600°, finish rolled, and stress-**relief** annealed at 150-600°. The treated **Cu alloy** has high spring limit and low stress **relaxation** at elevated temperature and is suitable for elec. relays and switches and, especially, for elec. connectors for automobiles. A Cu-1.57 Ti-2.05% Ni alloy was solution treated to produce 25-μ grains, **cold** rolled 50%, aged at 420° for 3 h, finish rolled 60%, and stress-**relief** annealed at 570° for 60 s. The spring limit and stress **relaxation** of the treated alloy were 66.1 kg/mm² and 16.7%, resp. The stress **relaxation** of the same alloy similarly treated but without finish rolling and stress-**relief** annealing was not measurable (spring limit 62.9 kg/mm²).

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-47466

⑮ Int. Cl.⁴
C 22 F 1/08

識別記号 庁内整理番号
A-6793-4K

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月2日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法

⑰ 特 願 昭60-187491

⑱ 出 願 昭60(1985)8月28日

⑲ 発 明 者 宗 秀 彦 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

⑳ 発 明 者 辻 正 博 神奈川県高座郡寒川町倉見3番地 日本鉱業株式会社倉見工場内

㉑ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 細 書

1. 発明の名称

耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Ti 0.5~5.0 wt. % 含み、残部 Cu 及び不可避的不純物からなる銅合金の冷間圧延材を、600℃~固相線温度-50℃の温度に加熱した後冷却して溶体化処理すると同時に結晶粒度を10μm以上にし、その後20~90%の加工度で冷間圧延し、つづいて150~600℃の温度で時効処理を行い、さらに最終冷間圧延を行った後、150~600℃の温度でテンションアニーリングにより、再結晶させない熱処理を行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法。

(2) Ti 0.5~5.0 wt. %、そして副成分として P、Sn、Ni、Si、As、Cr、Mg、Mn、Sb、Fe、Co、Al、Zr、Be、Zn、Ag、Pb、B、ランタノイド元素からなる群より選択された1種または2種以上を総量で

0.001~5.0 wt. % 含み、残部 Cu 及び不可避的不純物からなる銅合金の冷間圧延材を、600℃~固相線温度-50℃の温度に加熱した後冷却して溶体化処理すると同時に結晶粒度を10μm以上にし、その後20~90%の加工度で冷間圧延し、つづいて150~600℃の温度で時効処理を行い、さらに最終冷間圧延を行った後、150~600℃の温度でテンションアニーリングにより、再結晶させない熱処理を行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【目的】

本発明は耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法に関するものである。

【従来技術及び問題点】

従来、リレー、スイッチ、コネクタ等の導電性ばね材には、黄銅、りん青銅、洋白、チタン銅、ベリリウム銅などが用いられる。ばね材料に要求される特性としては、強度、ばね限界値、ばね疲

勞強さ、応力緩和特性、導電性等があるが、近年電子機器の高信頼化が進むにあたり、電子部品のばね部においては、良好な接触圧を維持すること、すなわち、応力緩和の小さい材料が求められている。特に自動車用のコネクタといった熱発生源（エンジン）に近い所で用いられる場合は、熱の影響による応力緩和の増加が大きな問題となる。この場合、最高で150℃程度の温度で長時間の耐応力緩和特性がすぐれていることが要求される。この中で、チタン銅、ベリリウム銅は、時効析出型の銅合金であるが、時効処理の際、形状が悪くなり、平坦な材料を得るためには、レベラーで形状を矯正したり、重取り焼鈍を行う必要があった。

〔本発明の構成〕

本発明は上記の事情に鑑み、耐応力緩和特性の優れた良好な形状の銅合金の製造方法を提供するものである。すなわち、本発明はTi 0.5～5.0wt.% 含み、残部Cu及び不可避的不純物からなる銅合金の冷間圧延材を、600℃～固相線温度-50℃の温度に加熱した後冷却して溶体化

処理すると同時に結晶粒度を10μm以上にし、その後20～90%の加工度で冷間圧延し、つづいて150～600℃の温度で時効処理を行い、さらに最終冷間圧延を行った後、150～600℃の温度でテンションアニーリングにより、再結晶させない熱処理を行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法、及びTi 0.5～5.0wt.%、そして副成分としてP、Sn、Ni、Si、As、Cr、Mg、Mn、Sb、Fe、Co、Al、Zr、Be、Zn、Ag、Pb、B、ランタノイド元素からなる群より選択された1種または2種以上を総量で0.001～5.0wt.% 含み、残部Cu及び不可避的不純物からなる銅合金の冷間圧延材を、600℃～固相線温度-50℃の温度に加熱した後冷却して溶体化処理すると同時に結晶粒度を10μm以上にし、その後20～90%の加工度で冷間圧延し、つづいて150～600℃の温度で時効処理を行い、さらに最終冷間圧延を行った後、150～600℃の温度でテンションアニーリングにより、再結

晶させない熱処理を行うことを特徴とする耐応力緩和特性に優れた銅合金の製造方法に関する。

〔効果〕

これによって、強度、耐熱性、高温強度、耐応力緩和特性に優れたばね用銅合金が得られる。

本発明においては特に溶体化処理後の結晶粒度を10μm以上、好ましくは20μm以上とし、その後20～90%の加工度で冷間圧延を行い、つづく時効処理の後、最終冷間圧延を行った後、150～600℃の材料温度でテンションアニールにより再結晶させない熱処理を行うことにより、耐応力緩和特性が著しく向上し、良好な形状の材料が得られる。

〔本発明の具体的説明〕

銅に0.5～5.0wt.%のTiを添加した合金は、一般にチタン銅と称されており、強度及びばね性に優れている析出硬化型の銅合金である。本発明においては、同合金系の耐応力緩和特性をさらに向上させることができる銅合金の製造方法である。

次に本発明の各成分及び製造条件について説明する。

本発明でTi含有量を0.5～5.0wt.%としたのは、Ti含有量が0.5wt.%未満では、チタン銅の特徴である析出硬化による硬化量が不十分のため、ばね材として十分な強度が得られず、Ti含有量が5.0wt.%を超えると、加工性が著しく劣化し、導電性、半田付け性も劣化するためである。

また、副成分としてP、Sn、Ni、Si、As、Cr、Mg、Mn、Sb、Fe、Co、Al、Zr、Be、Zn、Ag、Pb、B、ランタノイド元素からなる群より選択された1種または2種以上を総量で0.001～5.0wt.%添加する理由は、これらの副成分を添加することにより、強度、ばね性を向上させるためであるが、0.001wt.%未満では効果がなく、5.0wt.%を超えると十分な強度は得られるが、電子部品に要求される導電率が低下し、半田付け性も劣化するためである。

上記の本発明に含まれる成分の銅合金は耐応力緩和特性が溶体化処理を行うことにより上昇するが、溶体化処理後の結晶粒度が $10\mu\text{m}$ 未満では充分でなく、ばね性も向上しない。従って溶体化処理後の結晶粒度は $10\mu\text{m}$ 以上とする必要がある。好ましくは、 $20\mu\text{m}$ 以上とすることにより、耐応力緩和特性はさらに向上する。

本発明においては溶体化処理後の冷間圧延の加工度を $20\sim 90\%$ とするが、この理由は、 20% 未満の加工度では、時効処理後の強度の上昇がわずかで、ばね材として充分な強度は得られないためであり、また 90% を越える加工度では、これ以上の強度の上昇はなく、また強加工によって材料の形状が悪くなるためである。

さらに本発明の時効処理では材料温度を $150\sim 600^\circ\text{C}$ とするが、 150°C 未満では、時効時間が極端に長くなり経済的ではなく、また 600°C を超えると、Tiの α 相への固溶量が大きくなって、TiCu₂相の析出量が少なくなり、強度、ばね性が向上しないので上記の温度範囲で時効す

る。好ましくは $400\sim 500^\circ\text{C}$ の時効処理温度が適当である。

この後さらに要求される寸法、形状、強度を得るため最終冷間圧延とテンションアニーリングによる再結晶させない熱処理を行う。前記の時効処理は通常パッチ炉により長時間行うが、この際材料に巻きぐせがつくので、特に平坦な材料を得るには形状を矯正する必要がある。このため時効処理後にさらに最終冷間圧延を行って材料の形状を矯正し、強度をさらに向上させ、同時に要求される板厚の材料を得る。この後、テンションアニールにより再結晶させない熱処理を行い、材料の内部歪を除去し、良好な形状でかつ所定の機械的性質を得て、耐応力緩和特性を向上させる。テンションアニーリングの熱処理温度は $150\sim 600^\circ\text{C}$ とするが、 150°C 未満では熱処理時間が極めて長くなって経済的でなく、 600°C を超えるとTiが α 相中に固溶してしまい、強度、ばね性が劣化するので上記の温度範囲で熱処理を行う。

以上の条件でチタン銅を製造することにより、

耐応力緩和特性に優れた良好な形状のばね材が得られる。

[実施例]

第1表に示される本発明に係る各種成分組成の合金を電気銅の配合量の 80% を高周波溶解炉で溶解した後、溶湯を乾燥木炭により被覆し、脱酸を行い、溶存酸素量が 20ppm 以下になったことを確認した後、不活性雰囲気、もしくは還元性雰囲気にて残量の電気銅、および添加元素が $1.0\sim 20.0\text{wt.}\%$ 含まれる母合金を溶解し、 $40\text{mmT}\times 100\text{mmW}\times 150\text{mmL}$ のインゴットを製造した。次にインゴットを 850°C において熱間圧延した後、水焼き入れを行い、厚さ 7mm の板とした後面削を行い表面のスケール等の欠陥を除き、冷間圧延を行い、厚さ 1.5mm とした。

これを第1表に示す種々の結晶粒度になる様に各種条件で溶体化処理を行った後、各種加工度にて冷間圧延を行い、その後各種条件で熱処理(時効処理)を行った。さらに各種加工度で最終冷間圧延を行った後、テンションアニールにより最終

熱処理をおこなった。

この様に調整された試料の評価を行った。強度、伸びはJIS5号引張試験片を用い、引張試験により求めた。

ばね限界値は片持ち式のばねたわみ試験機により測定した。応力緩和特性は、 150°C 、大気中にて 0.2% 耐力の 80% の曲げ応力を負荷し、 1000 時間後の応力緩和率を $\%$ で評価した。形状は最終熱処理後の長さ 500mm の材料を鉛直につるし、その量(mm)を測定して評価した(第1図)。

これらの評価結果を比較の例とともに第1表に示す。
(以下余白)

表 1

		合金組成 (wt%)			溶体化処理後の結晶粒度 (μm)	溶体化処理後の再結晶加工度 (%)	熱処理条件 (時間/温度)	最終圧延の再結晶加工度 (%)	最終熱処理条件 (テンション/時間/温度)	引張強さ (kg/mm^2)	伸び (%)	ばね限界値 (kg/mm^2)	応力緩和率 (%)	形状
		Ti	組成成分	Cu										
本	(1)	1.29	Al:0.7, Zn:0.75	鉄	2.0	4.0	420°C×3時間	7.0	560°C×50秒	7.5.6	9.7	6.5.3	1.8.4	1.9
	(2)	1.57	Ni:2.05	鉄	1.0	5.0	420°C×3時間	6.0	570°C×60秒	7.6.3	9.1	6.6.2	1.9.5	1.7
	(3)	1.57	Ni:2.05	鉄	2.5	5.0	420°C×3時間	6.0	570°C×60秒	7.5.2	9.6	6.6.1	1.6.7	1.9
	(4)	1.74	Fe:0.72, P:0.04	鉄	3.0	4.5	430°C×2時間	7.0	560°C×70秒	7.8.8	8.5	7.0.7	1.7.6	1.5
	(5)	1.95	Bi:0.34, Zn:0.32, Mn:0.27	鉄	3.0	5.0	430°C×3時間	6.5	560°C×60秒	7.9.1	8.1	7.5.6	1.6.4	1.5
	(6)	2.02	B:0.07	鉄	2.5	6.0	450°C×2時間	4.5	580°C×60秒	7.5.3	8.7	6.8.0	1.2.2	1.4
	(7)	2.21	—	鉄	1.0	4.0	430°C×2時間	4.0	580°C×50秒	7.9.5	2.9	7.0.5	1.8.7	2.5
	(8)	2.21	—	鉄	2.5	4.0	430°C×2時間	4.0	580°C×50秒	7.8.7	8.2	7.0.1	1.5.9	1.7
	(9)	2.34	Mg:0.24, Mn:0.36, Zn:0.52	鉄	3.0	6.5	430°C×4時間	5.0	560°C×70秒	7.9.8	8.4	7.1.9	1.7.9	1.7
	(10)	2.57	Cr:0.51	鉄	2.0	6.0	430°C×4時間	4.5	570°C×90秒	8.1.5	2.1	6.8.8	1.8.5	2.1
例	(11)	2.63	—	鉄	1.5	5.5	400°C×4時間	6.5	550°C×80秒	8.2.4	6.8	7.1.5	1.6.5	2.8
	(12)	2.63	—	鉄	5.0	5.5	400°C×4時間	6.5	550°C×80秒	8.2.0	2.5	7.1.5	1.6.2	2.2
	(13)	2.71	Fe:0.51, Co:0.28	鉄	2.0	6.0	420°C×3時間	5.5	560°C×80秒	8.9.5	6.0	7.8.6	1.7.7	1.7
	(14)	2.75	Sn:1.50	鉄	1.0	4.0	430°C×3時間	6.0	570°C×90秒	9.1.1	5.0	7.8.2	1.8.1	2.0
	(15)	2.75	Sn:1.50	鉄	3.0	4.0	430°C×3時間	6.0	570°C×90秒	9.0.5	5.5	7.7.9	1.6.3	1.8
	(16)	3.48	Zn:0.33	鉄	1.5	5.5	430°C×3時間	5.0	560°C×90秒	9.5.6	4.6	8.9.0	1.8.6	1.6
	(17)	5.59	Ni:1.01, Bi:0.22	鉄	2.0	4.0	430°C×4時間	7.0	560°C×80秒	9.8.5	4.8	8.9.9	1.8.4	1.6
	(18)	0.002	Sn:4.42, P:0.15	鉄	2.5	5.5	780°C×2分間	5.0	550°C×50秒	5.7.5	2.2.5	4.7.5	4.2.2	2.4
	(19)	0.28	—	鉄	2.0	7.0	400°C×2時間	5.0	500°C×60秒	4.3.2	2.3.1	3.2.6	5.8.6	2.5
	(20)	0.28	Fe:0.50, P:0.05	鉄	2.0	7.0	400°C×2時間	5.0	500°C×60秒	4.7.6	1.8.5	3.5.5	5.5.4	2.7
例	(21)	1.57	Ni:2.05	鉄	2.5	5.0	420°C×3時間	—	—	7.4.4	9.7	6.2.9	—*)	1.5.2
	(22)	2.02	B:0.07	鉄	2.5	6.0	450°C×2時間	—	—	7.6.7	7.8	6.9.3	—*)	1.4.7
	(23)	2.21	—	鉄	5未満	4.0	430°C×2時間	4.0	580°C×50秒	8.0.0	5.2	6.7.4	2.3.1	2.1
	(24)	2.63	—	鉄	5未満	5.5	400°C×4時間	6.5	550°C×80秒	8.2.0	6.9	6.7.0	2.2.8	2.2
	(25)	2.63	—	鉄	3.0	5.5	400°C×4時間	—	—	7.9.9	8.7	6.5.1	—*)	1.6.5
	(26)	2.75	Sn:1.50	鉄	5未満	4.0	430°C×3時間	6.0	570°C×90秒	9.1.1	5.5	8.5.7	2.2.6	2.1

*) 形状が悪いため、応力緩和率は測定不可能。

表中(2)と(3)、(7)と(8)と(23)、(11)と(12)と(24)、及び(14)と(15)と(26)はそれぞれ同一のインゴットから調整し、溶体化処理後の結晶粒度のみを変化させた。

これらの諸特性値を比較すると、結晶粒度が $10\mu\text{m}$ 未満の試料は、引張強さ、伸び、ばね限界値といった機械的性質は、ばね材として十分な値を示すが、応力緩和率は20%以上の大きな値を示し、高温で長時間の使用には適さないことがわかる。しかし、溶体化処理後の結晶粒度を $10\mu\text{m}$ 以上とすることにより、応力緩和率は20%以下となり、 $20\mu\text{m}$ 以上とすることにより、さらに応力緩和率は低くなり、高温で長時間使用しても非常に良好な接触圧を保つことがわかる。(18)はりん青銅(C5191)であるが、応力緩和率はチタン銅と比べ、かなり高いことがわかる。

(19)、(20)はチタン含有量が低いため、ばね材として十分な強度が得られない。

また、(21)、(22)、(25)は時効処

理後に、冷間圧延、およびテンションアニーリングによる再結晶させない熱処理を行わない例であるが、他の例と比較し、時効処理時の巻きぐせのため、その量が大きく、形状の矯正が必要であり、応力緩和率の測定は不可能である。形状をレベラーで矯正する場合は、材料が変形されるため、ばね限界値が低下し、ばね材としては使用できない。

以上の実施例から、チタン銅の溶体化処理後の結晶粒度を $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上とし、時効処理後さらに最終冷間圧延とテンションアニールによる再結晶させない熱処理を行うことにより、耐応力緩和特性が向上し、かつ良好な形状の材料が得られることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は形状を評価するためのテスト状態を示す説明図である。

1; 試料

2; そりの量(mm)

3; 支持体

第 1 図

